

Doc. 1-1 on ss 9 from WPIL using MAX

©Derwent Information

**Aq. floor-cleaning agents contg. alkali-soluble polymeric polycarboxylate, - anionic surfactant and nonionic surfactant, of which at least 25 wt.% is alkylpolyglycoside**

**Patent Number : DE4306899**

*International patents classification : C11D-001/83 C09D-133/02 C09G-001/04 C11D-003/37*

**• Abstract :**

DE4306899 A Aq. floor-cleaning agent comprises (A) nonionic surfactant (of which at least 25 wt.% is made up of alkyl polyglycosides); (b) anionic surfactant; and (c) alkali-soluble polymeric polycarboxylate.

USE - The compsns. can be used, e.g. to clean stone, parquet, and plastic floors. The compsns. are used in diluted form, e.g. at 0.2-1g/l dilutions in water.

ADVANTAGE - The compsns are low foaming, have high stability and provide even films of high transparency. (Dwg.0/0)

EP-687290 B An aqueous floor cleaning composition containing nonionic surfactant, anionic surfactant and at least 1% by weight of alkali-soluble polymeric polycarboxylate with a minimum film-forming temperature of 0 to 70 deg. C, characterised in that at least 25% by weight of the nonionic surfactant component consists of alkyl polyglycosides. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4306899 A1 19940908 DW1994-35 C11D-001/83 Ger 8p \* AP: 1993DE-4306899 19930305  
WO9420595 A1 19940915 DW1994-37 C11D-001/83 Ger 20p  
AP: 1994WO-EP00530 19940225 DSNW: CA CZ HU PL SK US  
DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE  
EP-687290 A1 19951220 DW1996-04 C11D-001/83 Ger FD:  
Based on WO9420595 AP: 1994EP-0909043 19940225; 1994WO-EP00530 19940225 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT  
LI NL PT SE  
CZ9502132 A3 19960117 DW1996-10 C11D-001/83 AP:  
1995CZ-0002132 19940225  
SK9501102 A3 19970709 DW1997-36 C11D-001/83 AP:  
1994WO-EP00530 19940222; 1995SK-0001102 19940222  
HUT072022 T 19960328 DW1997-41 C11D-001/83 FD: Based  
on WO9420595 AP: 1994WO-EP00530 19940225; 1995HU-0002589 19940225  
EP-687290 B1 19970917 DW1997-42 C11D-001/83 Ger 10p FD:  
Based on WO9420595 AP: 1994EP-0909043 19940225; 1994WO-EP00530 19940225 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT  
LI NL PT SE  
DE59404098 G 19971023 DW1997-48 C11D-001/83 FD: Based  
on EP-687290; Based on WO9420595 AP: 1994DE-5004098  
19940225; 1994EP-0909043 19940225; 1994WO-EP00530  
19940225  
ES2107195 T3 19971116 DW1998-01 C11D-001/83 FD: Based  
on EP-687290 AP: 1994EP-0909043 19940225  
CZ-286846 B6 20000712 DW2000-40 C11D-001/83 FD:  
Previous Publ. CZ9502132; Based on WO9420595 AP: 1994WO-EP00530 19940225; 1995CZ-0002132 19940225  
SK-280885 B6 20000912 DW2000-55 C11D-001/83 FD:  
Previous Publ. SK9501102 AP: 1994WO-EP00530 19940225;  
1995SK-0001102 19940225  
HU-218506 B 20000928 DW2000-62 C11D-001/83 FD:  
Previous Publ. HU-72022; Based on WO9420595 AP: 1994WO-EP00530 19940225; 1995HU-0002589 19940225  
Priority n° : 1993DE-4306899 19930305  
Covered countries : 23  
Publications count : 12  
Cited patents : EP-125711; EP-215451; WO9220769;  
WO9323513; EP-491531

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA  
Inventor(s) : KALIBE M; NOGLICH J; SOLDANSKI HD;  
SOLDANSKI H; KAUBE M

**• Accession codes :**

Accession N° : 1994-280638 [35]  
Sec. Acc. n° CPI : C1994-128041

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A12-W12B D11-  
A01A2 D11-A03A D11-A03B D11-D01B  
Derwent Classes : A97 D25

**• Update codes :**

Basic update code : 1994-35  
Equiv. update code : 1994-37; 1996-04;  
1996-10; 1997-36; 1997-41; 1997-42; 1997-  
48; 1998-01; 2000-40; 2000-55; 2000-62

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift  
⑩ DE 43 06 899 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 06 899.5  
㉑ Anmeldetag: 5. 3. 93  
㉒ Offenlegungstag: 8. 9. 94

㉓ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 11 D 1/83  
C 11 D 3/37  
C 09 D 133/02  
C 09 G 1/04  
// (C 11 D 1/83, 1:02,  
1:22, 1:14, 1:28, 1:29,  
1:66, 1:72, 1:75, 1:755,  
1:88, 9:02, 3:43)

DE 43 06 899 A 1

㉔ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

㉖ Fußbodenreinigungsmittel

㉗ Die wäßrigen Mittel enthalten nichtionisches Tensid, anionisches Tensid und alkalilösliches polymeres Polycarboxylat, wobei wenigstens 25% des nichtionischen Tensids aus Alkylpolyglykosid bestehen. Die Mittel werden nach Verdünnung zur Reinigung und Pflege von Fußböden aller Art eingesetzt. Sie zeichnen sich durch besondere Lagerstabilität und durch hohe Transparenz der gebildeten Pflegefilme aus.

DE 43 06 899 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wäßriges Mittel, das in verdünntem Zustand zur Reinigung und Pflege von harten Oberflächen, insbesondere Fußböden, eingesetzt werden kann.

Zur Reinigung und Pflege von Fußböden sind in den letzten Jahren und Jahrzehnten, bedingt nicht zuletzt durch die Entwicklung neuer Materialien für Fußbodenbeläge, zahlreiche neue Verfahren und Mittel entwickelt worden. In der Praxis wird die Auswahl der Mittel wesentlich dadurch bestimmt, ob vordringlich eine Reinigung oder eine Konservierung der Oberfläche erreicht werden soll. So verwendet man zur Pflege und Konservierung von Oberflächen in erster Linie solche Mittel, die mehr oder weniger harte widerstandsfähige Filme erzeugen. Die Mittel enthalten zu diesem Zweck, meist in emulgierter Form, Wachse oder filmbildende Polymere und vernetzende Wirkstoffe, in der Regel Schwermetallsalze, die zusammen nach dem Abtrocknen auf den behandelten Flächen selbstglänzende oder polierbare Filme bilden. Auf diese Weise läßt sich eine lang anhaltende Konservierung der Oberflächen erreichen, wobei je nach Qualität des Films auch starke mechanische Beanspruchungen gut vertragen werden. Die Entfernung derartiger Filme ist allerdings, wenn sie, etwa wegen Verschmutzung oder Beschädigung, notwendig wird, nur unter extremen Bedingungen möglich. Im Gegensatz dazu enthalten Mittel, deren Wirkungsschwerpunkt bei der Reinigung liegt, hohe Anteile an Tensiden, oft zusammen mit alkalisch reagierenden Stoffen, organischen Lösungsmitteln oder Abrasivstoffen. Mit diesen Mitteln ist in vielen Fällen eine gründliche Entfernung von Verschmutzungen und alten Belägen möglich, doch sind die so gereinigten Oberflächen danach in der Regel der Wiederanschmutzung schutzlos ausgesetzt, sofern nicht eine Konservierungsbehandlung angeschlossen wird.

Da in vielen Fällen Reinigung und Pflege der Fußbodenoberfläche gleichermaßen erwünscht sind, wurden neben diesen Mitteln auch solche entwickelt, mit deren Hilfe Reinigung und Konservierung in einem Arbeitsgang möglich sind. Beispiele derartiger Mittel finden sich etwa in der britischen Patentschrift 1 528 592 und in der deutschen Patentanmeldung 35 33 531. Diese Mittel, die auch als Wischpflegemittel bezeichnet werden, enthalten neben filmbildenden Polymeren ausreichende Mengen an Tensiden, insbesondere nichtionische und anionische Tenside, so daß Pflege und Reinigung mit diesen Mitteln gleichzeitig möglich sind. Gewisse Schwierigkeiten ergeben sich mit diesen Mitteln, wenn auf besondere Schaumarmut bei der Anwendung Wert gelegt wird und aus diesem Grunde größere Mengen an schaumarmen nichtionischen Tensiden in den Mitteln verwendet werden. Die entsprechend eingestellten Mittel sind häufig in der Kälte nicht stabil gegen Entmischung und weisen bei der Anwendung auf glatten Böden ein weniger gutes Rückstandsverhalten auf, wobei gelegentlich auch eine stärkere Wiederanschmutzung der Filme zu beobachten ist. Hier eine Verbesserung zu schaffen, ohne die sonst guten Eigenschaften bekannter Mittel zu beeinträchtigen, war eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung.

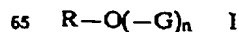
Gegenstand der Erfindung ist ein wäßriges Mittel zur Reinigung von Fußböden, das nichtionisches Tensid, anionisches Tensid und alkalilösliches polymeres Polycarboxylat enthält, wobei wenigstens 25 Gew.-% der in diesen Mitteln enthaltenen nichtionischen Tensiden aus Alkylpolyglycosiden bestehen.

Die neuen Mittel besitzen ein hervorragendes Reinigungsvermögen und liefern nach dem Auftrocknen auf der Fußbodenoberfläche sehr gleichmäßige Filme mit außerordentlich hoher Transparenz und sehr geringer Wiederanschmutzungsneigung. Besonders bemerkenswert ist die hohe Stabilität gegen Entmischung bei Lagerung in der Kälte, die selbst dann besteht, wenn im Hinblick auf besondere Schaumarmut sehr schaumarme nichtionische Tenside mit verhältnismäßig geringer Wasserlöslichkeit eingesetzt werden und/oder die Mittel sehr hohe Tensidkonzentrationen aufweisen.

Basis der in den Mitteln enthaltenen Tenside ist eine Mischung aus nichtionischen und anionischen Tensiden. Dabei machen die nichtionischen Tenside wenigstens 50 Gew.-% des Gesamtgehalts an Tensiden in den erfindungsgemäßen Mitteln aus; vorzugsweise liegt ihr Anteil zwischen 65 und 95 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel prinzipiell alle Arten von nichtionischen Tensiden, sofern sie den Anforderungen hinsichtlich Schaumarmut genügen. Zu erwähnen sind in erster Linie die Anlagerungsprodukte von 3 bis 20 Mol Ethylenoxid (EO) an primäre  $C_8$ – $C_{20}$ -Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, Oleylalkohol, Oxoalkohole oder sekundäre Alkohole dieser Kettenlänge. Ebenfalls geeignet sind die entsprechenden Ethoxylierungsprodukte anderer langkettiger Verbindungen, beispielsweise der Fettsäuren und der Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen und der Alkylphenole mit 8 bis 16 C-Atomen im Alkylteil. In all diesen Produkten kann anstelle eines Teils des Ethylenoxids auch Propylenoxid (PO) angelagert sein. Als nichtionische Tenside eignen sich ebenfalls Mono- und Diethanolamide der Fettsäuren sowie langkettige Aminoxide oder Sulfoxide, beispielsweise die Verbindung N-Kokosalkyl-N,N-Dimethylaminoxid. Zu erwähnen sind ferner die wasserlöslichen, 20 bis 250 Ethylenglykolethergruppen und 10 bis 100 Propylenglykolethergruppen enthaltenden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Polypropylenglykol, Alkylendiaminpolypropylenglykol und an Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, in denen die Polypropylenglykolkette als hydrophober Rest fungiert. Von den vorgenannten nichtionischen Tensiden werden in den erfindungsgemäßen Mitteln die Anlagerungsprodukte von 3 bis 10 Mol Ethylenoxid an langkettige primäre Alkohole mit 10 bis 16 C-Atomen aus der Gruppe der Oxoalkohole und der natürlichen Fettalkohole bevorzugt, wobei die Fettalkoholethoxylate ganz besonders bevorzugt werden.

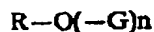
Neben den vorstehend genannten nichtionischen Tensiden enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als nichtionische Tenside stets auch Alkylpolyglycoside. Dies sind Tenside der allgemeinen Formel I



in der R einen langkettigen Alkylrest mit 8 bis 22 C-Atomen, G einen glycosidisch gebundenen Rest eines Monosaccharids und n einen Wert zwischen 1 und 10 bedeuten.

Alkylpolyglycoside sind als oberflächenaktive Substanzen seit mehr als 50 Jahren bekannt und können auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. In diesem Zusammenhang sind nur auf die europäische Patentanmeldung 362 671 hingewiesen, in der auch Literatur zu älteren Verfahren zitiert wird.

Eine für den technischen Maßstab heute bedeutsame Synthese besteht im wesentlichen in der säurekatalysierten Kondensation von Monosacchariden vom Typ der Aldosen ( $\text{HO}-\text{G}$ ) mit langkettigen Alkoholen ( $\text{R}-\text{OH}$ ), die 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atome enthalten. Unter Wasseraustritt entstehen Alkylglycoside der Formel I



wobei der Wert von  $n$  durch die Wahl der Reaktionsbedingungen in weiten Grenzen variiert werden kann. Erfindungsgemäß brauchbar sind Alkylglycoside der Formel I mit  $n = 1$  bis 10; bevorzugt werden Verbindungen mit Werten für  $n$  zwischen 1 und 6, insbesondere 1 bis 2. In Produkten, bei denen  $n$  größer als 1 ist, stellt  $n$  naturgemäß einen statistischen Mittelwert dar.

Bei der Herstellung der Alkylglycoside kann man auch von Oligo- oder Polysacchariden ausgehen, die dann im Verlauf der säurekatalysierten Reaktion zunächst durch Hydrolyse und/oder Alkoholyse zu niederen Bruchstücken depolymerisiert werden ehe sich die Alkylglycoside der Formel I bilden. Auch Gemische verschiedener reduzierender Monosaccharide oder Polysaccharide, die verschiedene Monosaccharideinheiten enthalten, lassen sich als Ausgangsmaterialien verwenden, wobei, falls  $n$  größer als 1 ist, entsprechend gemischt zusammengesetzte Alkylglycosidmoleküle entstehen können.

Als Ausgangsmaterialien eignen sich vorzugsweise folgende Monosaccharide: Glucose, Mannose, Galaktose, Arabinose, Apiose, Lyxose, Gallose, Altrose, Idose, Ribose, Xylose und Talose sowie die aus diesen Monosacchariden zusammengesetzten Oligo- und Polysaccharide, beispielsweise Maltose, Lactose, Maltotriose, Hemicellulose, Stärke, Partialhydrolysate der Stärke und Zuckersirup. Im Rahmen der Erfindung werden allerdings Alkylglycoside bevorzugt, die aus gleichen Monosaccharideinheiten aufgebaut sind. Besonders bevorzugt werden dabei Alkylglycoside, bei denen der Rest ( $-\text{G}$ ) von der Glucose abgeleitet ist. Für diese auch als Alkylglucoside bezeichneten Verbindungen werden entsprechend als Ausgangsmaterialien Glucose, Maltose, Stärke und andere Oligomere der Glucose verwendet.

Der Alkylteil  $\text{R}$  leitet sich bei der oben beschriebenen Herstellung von langkettigen, gegebenenfalls ungesättigten, vorzugsweise primären Alkoholen ab, die verzweigt sein können, vorzugsweise aber nicht verzweigt sind. Beispiele sind die synthetischen Oxoalkohole mit 9 bis 15 C-Atomen und die aus natürlichen Fettsäuren gewonnenen Fettalkohole mit 8 — 22 C-Atomen. Bevorzugt werden die Fettalkohole mit 8 bis 18 C-Atomen sowie die Oxoalkohole mit 11 bis 15 C-Atomen, insbesondere aber die Fettalkohole mit 8 bis 10 C-Atomen oder mit 12 bis 14 C-Atomen.

Neben den eigentlichen Alkylglykosiden der Formel I enthalten technisch hergestellte Produkte im allgemeinen noch gewisse Anteile an freiem Alkohol  $\text{R}-\text{OH}$  und nicht acetalisierte Saccharide, gegebenenfalls in oligomerisierter Form. Diese technischen Verunreinigungen stören in den meisten Fällen beim beabsichtigten Verwendungszweck nicht. Wird bei der Herstellung der Alkylglykoside von Alkoholgemischen ausgegangen, beispielsweise von Alkoholen auf Basis natürlicher Fette, handelt es sich selbstverständlich auch bei den Alkylglykosiden um Gemische mit entsprechend weiter Bedeutung von  $\text{R}$  in der Formel I.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise solche Alkylpolyglycoside verwendet, deren Glycosidteil aus 1 bis 2 Glucoseeinheiten besteht und deren Alkylteil von Fettalkoholen mit 8 bis 10 C-Atomen abgeleitet ist. Die Alkylpolyglycoside machen in den erfindungsgemäßen Mitteln mindestens 25 Gew. -% der insgesamt enthaltenen nichtionischen Tenside aus. Im Grenzfall können allein Alkylpolyglycoside als nichtionische Tenside enthalten sein. Besonders bevorzugt wird ein Gehalt von 40 Gew. -% bis 80 Gew. -% an Alkylpolyglycosiden, bezogen auf nichtionische Tenside insgesamt.

Als anionische Tenside enthalten die erfindungsgemäßen Mittel in erster Linie synthetische anionische Tenside. Dabei handelt es sich vor allem um solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate.

Als Tenside vom Sulfonatyp kommen Alkylbenzolsulfonate mit einem  $\text{C}_9-\text{C}_{15}$ -Alkylrest und Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ -Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch die Alkansulfonate, die aus  $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation oder durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind sowie die Ester von  $\alpha$ -Sulfosäuren, z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methyl- oder Ethylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talg-fettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfatyp sind die Schwefelsäuremonoester von langkettigen primären Alkoholen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, d. h. von Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den  $\text{C}_{10}-\text{C}_{20}$ -Oxoalkoholen oder sekundären Alkoholen dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid (EO) ethoxylierten aliphatischen langkettigen primären Alkohole bzw. ethoxylierten sekundären Alkohole sind geeignet. Ferner eignen sich sulfatierte Fettsäurealkanamide, sulfatierte Fettsäuremonoglyceride und langkettige Sulfobernsteinsäureester. Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Alkalisalze, insbesondere Natriumsalze, eingesetzt, doch können auch Ammoniumsalze oder die Salze von Alkanolaminen mit 2 bis 6 C-Atomen verwendet werden. Besonders bevorzugte Aniontenside sind im Rahmen der vorliegenden Erfindungen die Fettalkoholsulfate und die Fettalkoholethersulfate, beispielsweise  $\text{C}_{12}/\text{C}_{18}$ -Kokosalkoholsulfat-Na und  $\text{C}_{12}/\text{C}_{14}$ -Kokosalkohol + 2EO-Sulfat.

Neben den genannten nichtionischen und anionischen Tensiden können die erfindungsgemäß  $n$  Mittel auch

kleinere Mengen anderer Tenside, insbesondere amphotere Tenside und Seifen enthalten, wenn dies zur Erzielung besonderer Effekte zweckmäßig ist und die übrigen guten Eigenschaften der Mittel nicht dadurch gestört werden. Bei den Seifen handelt es sich um die wasserlöslichen Salze langkettiger Fettsäuren mit vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, beispielsweise Kaliumseife und Natriumseife. Bei den amphoteren Tensiden handelt es sich um langkettige Verbindungen, deren hydrophiler Teil aus einem kationischen geladenen Zentrum (üblicherweise eine tertiäre Amino- oder eine quartäre Ammoniumgruppe) und einem anionisch geladenen Zentrum (üblicherweise eine Carboxylat- oder eine Sulfonatgruppe) besteht. Beispiele derartiger Tenside sind N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoacetat und N-Dodecyl-N,N-dimethyl-3-aminopropansulfonat.

Der Gesamtgehalt an Tensiden beträgt in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise zwischen 4 und 25 Gew.-%, insbesondere zwischen 8 und 16 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel im unverdünnten Zustand.

Wesentlich für die pflegenden Eigenschaften der Mittel ist der Gehalt an alkalilöslichem polymeren Polycarboxylat. Bei diesen Carboxylaten kann es sich um harzartige Verbindungen handeln, beispielsweise um Copolymerisate aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, die partiell verseift und gegebenenfalls auch partiell verestert oder amidiert sein können. Bevorzugt werden allerdings lösliche Polymerverbindungen, die eine minimale Filmbildungstemperatur zwischen 0 und 70°C aufweisen und bei denen es sich in der Regel um Copolymerisate aus wenigstens 3 verschiedenen Monomeren handelt, wobei die Polycarboxylate nicht metallvernetzt sind.

Die vorzugsweise eingesetzten Polymeren enthalten als wichtigsten Bestandteil ein Acrylat-Copolymer aus 1 bis 30 Gewichtsteilen, bezogen auf Copolymer, an carboxylgruppenhaltigen Monomeren, 30 bis 70 Gewichtsteilen Monomeren, die Homopolymere mit Glastemperaturen unter 20°C bilden, vorzugsweise Ester der Acrylsäure mit C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkoholen und/oder der Methacrylsäure mit C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub>-Alkoholen, und 30 bis 70 Gewichtsteile Comonomeren, die Homopolymere mit Glastemperaturen über Raumtemperatur bilden, vorzugsweise Methacrylsäureester von C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Alkoholen oder Styrol.

Als säuregruppenhaltige Comonomere können ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren eingesetzt werden; in erster Linie kommen Acrylsäure und Methacrylsäure in Frage.

An Comonomeren mit Glastemperaturen unter 20°C, also Glastemperaturen unter Raumtemperatur (bezogen jeweils auf Homopolymere eines Monomeren) sind Ester der Acrylsäure mit C<sub>1</sub>—C<sub>8</sub>-Alkoholen und Ester der Methacrylsäure mit C<sub>4</sub>—C<sub>8</sub>-Alkoholen zu nennen. So können hier der Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder 2-Ethylhexylester der Acrylsäure wie auch der Butyl-, Hexyl- oder 2-Ethylhexylester der Methacrylsäure eingesetzt werden. Comonomere, deren Homopolymere Glastemperaturen über Raumtemperatur aufweisen, sind Ester der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>-Alkoholen, wie beispielsweise Methylmethacrylat oder Ethylmethacrylat. Ein besonders wichtiges Comonomer, dessen Homopolymer eine Glastemperatur über Raumtemperatur aufweist, ist Styrol.

Vorzugsweise werden Copolymerisate von Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit Styrol, Acrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern eingesetzt. Besonders bevorzugt werden die Copolymerisate aus Acrylsäure oder Methacrylsäure mit unterschiedlichen Acryl- und/oder Methacrylsäureestern und/oder Styrol, beispielsweise Terpolymerisate aus Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäure und Styrol. Die jeweiligen Verhältnisse von Comonomeren, deren Homopolymere Glastemperaturen unter Raumtemperatur aufweisen und Monomeren, deren Homopolymere Glastemperaturen über Raumtemperatur aufweisen, sind so einzustellen, daß die Filmbildungstemperatur der Polymerdispersion im Bereich zwischen 0 und 70°C liegt. Dabei gilt das allgemeine Wissen der Polymerchemie. Die genannten Filmbildungstemperaturen beziehen sich auf das weichmacherfreie System, d. h. auf die Polymeren ohne weitere Zusätze. Beispiele derartiger Polymere sind die Produkte Primal 1531 (Firma Rohm und Haas), NeoCryl XK-39 und NeoCryl BT-26 (Firma ICI).

In jedem Falle sollen die verwendeten Polycarboxylate, sofern sie nicht bereits als solche wasserlöslich sind, mit Hilfe von Alkalien in eine lösliche Form übergeführt werden können. Als Alkalien kommen insbesondere NaOH, KOH und nichtflüchtige Amine, wie beispielsweise Alkanolamine, in Frage. Bevorzugt wird wäßriger Ammoniak mit dessen Hilfe die gewünschte Klarstellung der Polycarboxylate ohne Gefahr einer Überalkalisierung besonders sicher möglich ist. Vorzugsweise sollen die fertigen Mittel im unverdünnten Zustand einen pH-Wert zwischen etwa 7 und etwa 11 aufweisen; ein Bereich zwischen pH 8 und pH 9 wird besonders bevorzugt.

Die Menge der polymeren Polycarboxylate wird in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise so gewählt, daß das Gewichtsverhältnis zwischen Polycarboxylat und dem Gesamtgehalt an Tensiden zwischen 1 : 6 und 2 : 3, insbesondere zwischen 1 : 4 und 1 : 2 liegt. Wird ein Gemisch aus mehreren polymeren Polycarboxylaten eingesetzt, so gelten diese Werte für den Gesamtgehalt an Polycarboxylat.

Neben den vorstehend beschriebenen obligatorischen Inhaltsstoffen und Wasser sowie gegebenenfalls Alkalisierungsmitteln, können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Voraussetzung ist selbstverständlich, daß dadurch die positiven Eigenschaften der Mittel nicht beeinträchtigt werden. Als Beispiele derartiger Zusatzstoffe seien organische vollständig wasser-mischbare Lösungsmittel genannt, die zur Leistungssteigerung und gegebenenfalls zur Verbesserung des Netzvermögens eingesetzt werden. Vorzugsweise werden niedere Alkohole mit 2 oder 3 C-Atomen eingesetzt, wobei Mengen nicht über 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des unverdünnten Mittels eingesetzt werden. Beispiele anderer Zusatzstoffe sind Parfümöl, Farbstoffe, Viskositätsregulatoren und Konservierungsmittel. Diese Stoffe werden üblicherweise in Mengen nicht über 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2 Gew.-%, verwendet.

Die Anwendung der Mittel erfolgt in der Weise, daß zunächst durch Verdünnen mit Wasser eine Lösung des Mittels hergestellt wird, in der der Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen zwischen etwa 0,2 und etwa 1 g/l liegt. Je nach Konzentration des ursprünglichen Mittels wird diese Konzentration durch Verdünnung zwischen etwa 1 : 1000 und etwa 1 : 50 erreicht. Die verdünnte Lösung wird dann mit Hilfe eines saugfähigen Gegenstandes,

beispielsweise mit Hilfe eines Wischtuchs oder eines Schwammes auf die zu reinigende Oberfläche aufgetragen und z. T. mit dem Schmutz wieder von der Oberfläche abgenommen. Nach dieser Behandlung wird die Oberfläche nicht abgespült, so daß die verbleibende Reinigungsmittellösung zu einem gleichmäßig schützenden Film austrocknen kann. Wegen dieses Anwendungs Verfahrens werden derartige Mittel auch als Wischpflegemittel bezeichnet. Das erfindungsgemäße Mittel zeichnet sich dabei durch eine optimale Reinigungswirkung gegenüber einer Vielzahl von Anschmutzungen aus und bildet gleichzeitig einen widerstandsfähigen Film, der einen hervorragenden Schutz gegen Wiederanschmutzung bildet. Der Film ist vollständig transparent und läßt Farbe und Struktur der behandelten Flächen weitgehend unverändert erscheinen, ohne daß ein zusätzlicher Glanz auftritt. Bei erneuter Anwendung des Mittels löst sich der Film auf und erleichtert dadurch den Reinigungsvorgang. Eine störende Filmaddition findet nicht statt.

Das erfindungsgemäße Mittel ist besonders schaumarm selbst dann, wenn es in höherer Konzentration oder unverdünnt zur lokalen Entfernung von Flecken eingesetzt wird. Es weist auch in hoher Konzentration eine ausgezeichnete Lagerstabilität bei den üblichen Lagertemperaturen, aber insbesondere in der Kälte, auf. Das Mittel eignet sich vorzugsweise zur pflegenden Reinigung von Fußböden und liefert dabei sowohl auf Stein, versiegeltem Parkett, Kacheln, Linoleum und Kunststoffböden ausgezeichnete Ergebnisse. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung auf hochglänzenden Fußbodenbelägen, da der gebildete Film durch seine hohe Transparenz den Glanz nicht mindert.

Die Herstellung des Mittels in seinen verschiedenen Ausführungsformen bietet keine Schwierigkeiten. Üblicherweise wird zunächst das polymere Polycarboxylat, gegebenenfalls unter Zusatz der Alkalisierungsmittel, in Wasser gelöst und dann die Tenside in der gewünschten Konzentration eingemischt. Zuletzt folgen die Zusatzstoffe.

Im folgenden werden noch einige Angaben zu einer bevorzugten Rahmenrezeptur des erfindungsgemäßen Mittels gemacht. Sie enthält:

2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Fettalkoholethoxylat (3 bis 10 EO).

2 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-% Fettalkoholpolyglucosid,

1 bis 4, vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-% anionisches Tensid aus der Gruppe Fettalkoholsulfat, Fettalkoholethersulfat und deren Mischungen,

2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% alkalilösliches polymeres Polycarboxylat mit einer minimalen Filmbildetemperatur zwischen 0 und 70° C,

0 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% an Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln und

0 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% an weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

### Beispiele

Durch Mischen der Einzelbestandteile in Wasser wurden die in Tabelle 1 angegebenen erfindungsgemäßen Mittel Nr. 1 bis 3 sowie die nicht erfindungsgemäßen Mittel Nr. 4 bis 10 hergestellt. Die Zahlenangaben bei den Inhaltsstoffen bedeuten Gew.-%; der Rest zu 100 Gew.-% ist Wasser. 3 g dieser Mittel wurden jeweils zu einem Liter verdünnt und in dieser Form zur Prüfung des Reinigungsvermögens und des Wiederanschmutzungsverhaltens eingesetzt. Die Transparenz des nach dem Abtrocknen verbleibenden Rückstands wurde mit einer 3-fach stärkeren Konzentration der Mittel geprüft; die Prüfung der Kältestabilität erfolgte an den unverdünnten Mitteln. Die Prüfergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

Im einzelnen wurde bei den Prüfungen folgendermaßen verfahren:

#### 1. Prüfung des Reinigungsvermögens

Die Reinigungswirkung der Wischpflegemittel wurde mit Hilfe eines Gardner-Waschbarkeits- und Scheuerprüfgeräts ermittelt, wie es in den Qualitätsnormen des Industrieverbandes Putz- und Pflegemittel e. V. beschrieben ist (Seifen-Öle-Fette-Wachse, 108, Seiten 526 bis 528 (1982)). Bei dieser Methode wird eine weiße PVC-Folie mit einer Testanschmutzung aus Ruß und Fett versehen und unter standardisierten Bedingungen mit einem mit dem Reinigungsmittel getränkten Schwamm maschinell gewischt. Die Reinigungsleistung wird durch fotoelektrische Bestimmung des Remissionsgrades (Angaben in %) gemessen.

#### 2. Prüfung des Wiederanschmutzungsverhaltens

Hier wurde ein weißer PVC-Belag (75 × 21 cm) in drei gleiche Abschnitte von 25 × 21 cm unterteilt. Auf jeder dieser Teilflächen wurden 1,2 ml der zu prüfenden Lösung mit einem eigenen Baumwolltuch verteilt. Dieser Wischvorgang wurde nach dem Abtrocknen neunmal wiederholt. Die Prüfung des Anschmutzungsverhaltens erfolgte dann nach dem Abtrocknen in einer speziellen Trommel, in die der PVC-Belag eingelegt und mit 36 g einer besonderen Anschmutzungsmischung 30 Minuten lang bei 25 Umdrehungen pro Minute bewegt wurde. Der Testschmutz hatte folgende Zusammensetzung:

3 g gesiebter Staubsaugerschmutz (RFC der Wäschereiforschung, Krefeld) 3 g gebrannter Seesand  
15 g Kunststoffgranulat Durethan WKV 30 (Bayer, Leverkusen)  
15 g Stahlkugeln 6—7 mm Durchmesser.

Nach dem Anschmutzungsvorgang wurde die Testbahn aus der Trommel entnommen, abgeklopft und visuell durch drei Personen abgemustert. Die Bewertung erfolgte nach folgendem Raster:

- 1 = Belag sehr hell, kaum angeschmutzt  
2 = Belag hell, mäßig angeschmutzt  
3 = Belag leicht grau, mittel angeschmutzt  
4 = Belag grau, stark angeschmutzt  
5 = Belag intensiv grau, sehr stark angeschmutzt.

### 3. Prüfung der Rückstandstransparenz

10 Eine schwarze, hochglänzende Kachel (15 x 15 cm) wurde 10 Sekunden in die Prüflösung eingetaucht, und dann senkrecht zum Trocknen aufgestellt. Nach dem vollständigen Abtrocknen wurde der Glanz mit Hilfe eines Reflektionsmeßgerätes (Dr. Lange, Meßwinkel 20°) bestimmt und mit dem vor dem Tauchvorgang ermittelten Ausgangswert verglichen. In Tabelle 1 sind die Differenzen zwischen beiden Meßwerten als Abnahme des Glanzes wiedergegeben.

### 15 4. Prüfung der Kältestabilität

Unverdünnte Reinigungsmittel wurden in transparenten Glasflaschen 24 Stunden bei +3°C gelagert. Nach dieser Zeit wurde das Aussehen der Proben visuell beurteilt:

- 20 + = Produkt unverändert klar  
— = Produkt eingetrübt oder ausgeflockt.

25 Aus den in Tabelle 1 aufgeführten Prüfergebnissen wird deutlich, daß die erfindungsgemäßen Mittel bei insgesamt sehr guten Eigenschaften besondere Vorteile bei Kältestabilität und Rückstandstransparenz aufweisen.

30

35

40

45

50

55

60

65



Tabelle 1

## Beispiele

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

C12/14-Fettsäurealkoholsulfat-Na

2 1,5 3 2 2 2 8 8 6 6

C12/14-Fettsäurealkohol + 4 EO

4 - 3 4 10 10 4 4 6 6

C12/14-Fettsäurealkohol + 6 EO

- 3 - - - - - -

C8/10-Alkylpolyglucosid (1,6 Glucose)

6 7 6 6 - - - -

Copolymerisat aus Methacrylsäure, Butylacrylat und Methylmethacrylat mit

5 4 5 - 4 - 5 5

NH<sub>4</sub>OH klargestellt (pH 8,5)

5 - 5 5 5 5 5 5

Ethanol

+

Parfüm

+

Reinigungsvermögen nach Gardner (1)

45 43 46 32 34 29 43 33 38 32

Wiederanschmutzungsverhalten (2)

2-3 2-3 2 4 2-3 4-5 2 3-4 2-3 4

Rückstandstransparenz (3)

-2 -3 -3 -2 -12 -7 -10 -5 -10 -5

Kältestabilität (4)

+

## Patentansprüche

1. Waßriges Fußbodenreinigungsmittel, enthaltend nichtionisches Tensid, anionisches Tensid und alkalilösliches polymeres Polycarboxylat, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 25 Gew.-% des enthaltenen Anteils an nichtionischen Tensiden aus Alkylpolyglucosiden bestehen.
2. Fußbodenreinigungsmittel nach Anspruch 1, bei dem der Anteil der nichtionischen Tenside am Gesamtgehalt der Tenside wenigstens 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 65 und 95 Gew.-% ausmacht.

3. Fußbodenreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem das alkalilösliche polymere Polycarboxylat eine minimale Filmbildetemperatur zwischen 0 und 70°C aufweist.

4. Fußbodenreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in dem das Gewichtsverhältnis zwischen Polymer und dem Gesamtgehalt an Tensiden zwischen 1 : 6 und 2 : 3, vorzugsweise zwischen 1 : 4 und 1 : 2 liegt.

5. Fußbodenreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der Gehalt an Tensiden insgesamt zwischen 4 und 25%, vorzugsweise zwischen 8 und 16 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des fertigen Mittels beträgt.

6. Fußbodenreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend

2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% Fettalkoholethoxylat (3 bis 10 EO),

2 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-% Fettalkylpolyglucosid,

1 bis 4, vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-% anionisches Tensid aus der Gruppe Fettalkoholsulfat, Fettalkoholethersulfat und deren Mischungen,

2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% alkalilösliches polymeres Polycarboxylat mit einer minimalen Filmbildetemperatur zwischen 0 und 70°C,

0 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% an wassermischbaren organischen Lösungsmitteln und

0 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-% an weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen.

7. Fußbodenreinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem als Alkylpolyglycosid ein solches mit einer aus 8 bis 12 C-Atomen bestehendes Alkylkette und einem aus 1 bis 2 Glucoseeinheiten bestehenden Polyglykosidteil eingesetzt wird.

8. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in verdünntem Zustand zur gleichzeitigen Reinigung und Pflege von Fußböden.

9. Verfahren zur Reinigung und Pflege von Fußböden, bei dem zunächst ein Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7 mit Wasser auf einen Gehalt an nichtflüchtigen Bestandteilen von 0,2 bis 1 g/l verdünnt wird und dann der Fußboden unter Zuhilfenahme eines saugfähigen Gegenstandes mit dieser verdünnten Lösung des Mittels gewischt wird.